



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione delle proprietà fisiche ed elettriche di materiali in film sottile mediante tecniche di impedance spectroscopy

S. Daliento, I. Matacena, P. Guerriero, L. Lancellotti, E. Bobeico,
M. Della Noce, M.L. Addonizio, P. Delli Veneri

CARATTERIZZAZIONE DELLE PROPRIETÀ FISICHE ED ELETTRICHE DI MATERIALI IN FILM SOTTILE MEDIANTE TECNICHE DI IMPEDANCE SPECTROSCOPY

S. Daliento¹, I. Maticena¹, P. Guerriero¹, L. Lancellotti², E. Bobeico², M. Della Noce², M.L. Addonizio², P. Delli Veneri²

¹Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II"

² ENEA

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 Solare Fotovoltaico Piano Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si

Responsabile del Progetto ENEA: Paola Delli Veneri



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Caratterizzazione delle proprietà fisiche ed elettriche di materiali in film sottile mediante tecniche di impedance spectroscopy"

Responsabile scientifico ENEA: Laura Lancellotti



Responsabile scientifico Università di Napoli: Prof. S. Daliento

Indice

SOMMARIO.....	4
1 REALIZZAZIONE DI UN SISTEMA DI ELABORAZIONE IN AMBIENTE MATLAB PER L'ANALISI DI MISURE IMPEDENZIOMETRICHE.	6
2 DEFINIZIONE DI UN MODELLO CIRCUITALE-ANALITICO PER L'ANALISI DELLE GIUNZIONI SCHOTTKY.....	9
3 RISULTATI SPERIMENTALI	17
DETERMINAZIONE DELLE BARRIERE E DELLE FUNZIONI LAVORO DEI TCO UTILIZZATI PER LE ETEROGIUNZIONI	17
CONCLUSIONI	22

Sommario

Le attività relative all'accordo di collaborazione tra ENEA e Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione dal titolo "*Caratterizzazione delle proprietà fisiche ed elettriche di materiali in film sottile mediante tecniche di impedance spectroscopy*" sono state svolte con la finalità di rendere disponibile un insieme di tecniche di caratterizzazione basate sulla *Impedance Spectroscopy* per lo studio delle interfacce tra i diversi materiali che compongono una cella solare ad eterogiunzione a-Si/c-Si. In particolare, sono stati studiati gli ossidi conduttivi e trasparenti (tipicamente ossido di indio e stagno, ITO, e ossido di zinco drogato con alluminio, AZO) che vengono utilizzati nei dispositivi come elettrodi utili ad ottimizzare la raccolta di corrente sia sul lato frontale che sul lato posteriore della cella. Sono state fabbricate e caratterizzate opportune strutture, basate sulla giunzione TCO-silicio cristallino, ed è stato quindi possibile la determinazione di parametri fisici relativi ai materiali studiati e alla qualità dell'interfaccia creatasi tra tali materiali con il substrato di silicio utilizzato.

Introduzione

L'attività di ricerca svolta nell'ambito della collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione dell'Università degli Studi di Napoli "Federico II" è stata finalizzata allo studio, mediante spettroscopia di impedenza di strati di TCO (Transparent Conductive Oxides) e specificatamente di AZO (Ossido di Zinco drogato Alluminio) e ITO (ossido di indio e stagno) impiegati in celle fotovoltaiche ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si.

Le attività sono state sviluppate secondo tre linee principali:

1. Realizzazione di una piattaforma di misura per l'interfacciamento tra il sistema Solartron 1260 Impedance Gain-Phase Analyzer e l'ambiente MATLAB volto alla elaborazione automatica degli spettri di impedenza.
2. Definizione di modelli numerico-analitici per la descrizione delle interfacce in termini di parametri reattivi.
3. Esecuzione di una campagna di misure sperimentali per la caratterizzazione di materiali e di processi di interesse per la tecnologia delle celle ad eterogiunzione. In particolare sono state fabbricate e caratterizzate strutture Schottky basate sull'interfaccia TCO/silicio.

Lo studio effettuato ha consentito di valutare: (a) la barriera di potenziale tra il silicio ed il TCO in esame, con conseguente valutazione della funzione lavoro del TCO; (b) la densità degli stati di difetto all'interfaccia tra TCO e silicio.

1 Realizzazione di un sistema di elaborazione in ambiente MATLAB per l'analisi di misure impedenziometriche.

Modelli analitici

L'implementazione in MATLAB delle tecniche di caratterizzazione impedenziometriche è strettamente legata alla tipologia di dati ricavabili dall'analizzatore di impedenze Solartron 1260. Tale strumento valuta l'impedenza associata ad un dispositivo "presupponendo" che essa possa sempre essere schematizzata come un circuito RC parallelo come quello mostrato in Fig. 1.

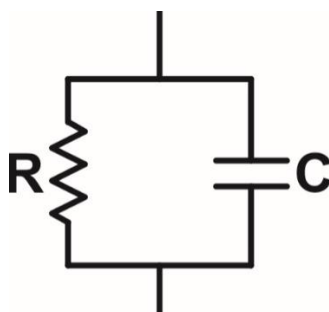


Figura 1: circuito equivalente del campione sotto test

In tale circuito, l'ammettenza si può esprimere come:

$$Y^* = \frac{I^*}{V^*} = \frac{1}{R} + j\omega C = G + j\omega C \quad (1.1)$$

Lo strumento misura l'ammettenza Y^* restituendone il valore nella rappresentazione parte reale e parte immaginaria, oppure in quella modulo e fase.

Nella pratica, nelle misure C-V, risulta utile visualizzare ed acquisire direttamente il solo valore di capacità misurata C anziché l'intera ammettenza.

A questo scopo si può adottare un nuovo formalismo mediante il quale si esprime l'ammettenza Y^* in funzione di un parametro globale C^* , definito capacità complessa.

$$Y^* = j\omega C^* \quad (1.2)$$

Eguagliando i secondi membri delle due relazioni precedenti si può esprimere la capacità complessa C^* in funzione della capacità C e della conduttanza G , infatti,

$$j\omega C^* = G + j\omega C \quad (1.3)$$

Dalla quale si ricava che

$$C^* = C - j\frac{G}{\omega} \quad (1.4)$$

La parte reale della C^* complessa rappresenta la capacità mentre la parte immaginaria è relativa alla conduttanza e alla frequenza. Ovviamente nel caso del circuito mostrato.

Questo appena descritto è il formalismo adottato dallo strumento che restituisce come risultato della misura il valore della capacità complessa nella rappresentazione parte reale (che coincide con il valore della capacità misurata) e parte immaginaria (associata alla conduttanza), oppure in quella modulo e fase.

La conseguenza di quanto detto è che, se il dispositivo sotto test è in realtà schematizzabile in maniera più complessa rispetto alla rappresentazione di Fig. 1 (per esempio perchè, come mostrato piu' avanti con riferimento ai dispositivi prodotti nei laboratori ENEA, sono individuabili più effetti capacitivi variamente connessi in serie/parallelo o perchè sono presenti effetti induttivi), lo strumento continuerà ad interpretare la misura come se si trattasse del circuito di Fig.1 così che il valore di capacità fornito va interpretato come effetto reattivo complessivo associato all'insieme dei fenomeni fisici che introducono un ritardo di fase tra correnti e tensioni nel dispositivo sotto test. Per tale motivo può essere di grande aiuto, nell'interpretazione dei risultati, il modello analitico presentato nella sezione 2. Nel frattempo, poichè l'oggetto di questo studio è in larga parte legato alla determinazione dei parametri caratteristici delle giunzioni Schottky è utile richiamare le definizioni fondamentali e i modelli che consentono di ricavarli a partire dalle misure C-V; l'utilizzo di questi modelli verrà poi ripreso nella sezione 2.

Modello Schottky

Il modello Schottky è un modello analitico per l'interpretazione del diagramma a bande che può essere utilizzato ogni qualvolta si ha a che fare con una struttura M-S. In tale modello si assume che si formi un contatto "intimo" tra i due materiali e che non vi sia quindi uno strato di interfaccia.

Considerando la figura sottostante, si osserva la situazione delle bande energetiche prima del contatto tra i due materiali.

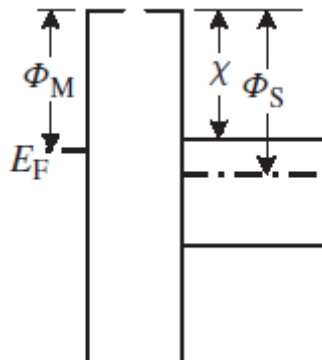


Figura 2: bande energetiche di un metallo e di un semiconduttore non ancora posti a contatto

In particolare, vengono evidenziate le grandezze ϕ_M , χ , ϕ_S e E_F . Le grandezze ϕ_M e ϕ_S rappresentano, rispettivamente, le funzioni lavoro del metallo e del semiconduttore, definite come differenza energetica tra il livello del vuoto e il livello di Fermi. La grandezza χ rappresenta l'affinità elettronica, definita nel semiconduttore come la differenza di potenziale tra il limite inferiore della banda di conduzione e il livello del vuoto, E_F rappresenta il livello di Fermi. Si noti che quest'ultimo non è allineato nel metallo e nel semiconduttore prima del contatto. Quando i due materiali vengono messi in contatto, avverrà l'allineamento del livello di Fermi che deve essere unico nella struttura metallo-semiconduttore e si avrà una situazione simile a quella mostrata in figura.

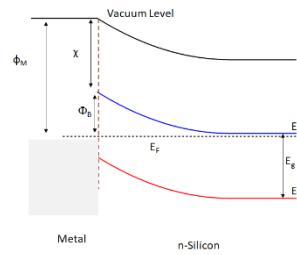


Figura 3: bande energetiche di un metallo e di un semiconduttore di tipo n posti a contatto

Nel modello Schottky l'altezza ideale della barriera dopo il contatto tra metallo e semiconduttore di tipo n si può esprimere come [1]:

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad (1.5)$$

Mentre se il semiconduttore è di tipo p si ha

$$\phi_B = E_g + \chi - \phi_M \quad (1.6),$$

essendo E_g la gap del semiconduttore.

Secondo la teoria Schottky, l'altezza della barriera dipende solo dalla funzione lavoro del metallo e dall'affinità elettronica del semiconduttore ed è indipendente dalla densità di drogaggio del semiconduttore. È possibile estrarre il valore dell'altezza di barriera a partire da misure elettriche, come la misura di corrente-tensione o quella di capacità-tensione.

Misure I-V

Si consideri un diodo formato dal contatto metallo-silicio che presenta una barriera Schottky, la sua relazione tensione-corrente può essere espressa come segue, a patto di trascurarne la resistenza serie e shunt [1]:

$$I = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right) = I_{S1} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right) = I_S \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right) \quad (1.7)$$

Dove I_S , A e n rappresentano rispettivamente la corrente di saturazione, l'area e il fattore di idealità del diodo, mentre A^* è la costante di Richardson.

Se si considera l'ultimo passaggio dell'equazione (1.6), si nota che la corrente di saturazione del diodo è legata come segue all'altezza di barriera del dispositivo:

$$I_S = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (1.8)$$

Applicando il logaritmo naturale alla (3), si trova la seguente espressione per la grandezza ϕ_B

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AA^*T^2}{I_S}\right) \quad (1.9)$$

Quindi se si riesce a determinare il valore della corrente di saturazione, è possibile ottenere il valore della barriera che si crea all'interfaccia tra metallo e semiconduttore.

Se si effettua una misura I-V, è possibile ricavare il valore di I_S , graficando il valore del logaritmo naturale della corrente rispetto alla tensione e calcolando l'intersezione di tale logaritmo con la retta a tensione nulla. Quindi dalle misure I-V effettuate su un diodo mediante la teoria Schottky, è possibile ricavare l'altezza della barriera, la funzione lavoro dalle (1.5) e dalle (1.6), e la corrente di saturazione I_S .

Misure C-V

Si consideri un diodo Schottky a cui è applicata una tensione di polarizzazione inversa. La sua capacità per unità di area può essere considerata uguale alla sua capacità di svuotamento. Infatti, la capacità di svuotamento rappresenta la capacità della giunzione quando essa è contropolarizzata. Se la giunzione è

polarizzata direttamente, il contributo preponderante della capacità di giunzione è la capacità di diffusione che tiene conto della redistribuzione della densità di carica di minoritari.

Nelle condizioni di polarizzazione inversa, possiamo esprimere la capacità del diodo Schottky per unità di area mediante la seguente relazione:

$$\frac{C}{A} = \sqrt{\frac{\pm q \epsilon_s (N_A - N_D)}{2(V_{bi} \pm V - \frac{kT}{q})}} \quad (1.10)$$

Dove il segno + viene utilizzato se $N_A > N_D$, mentre il segno meno se vale il viceversa. V e V_{bi} rappresentano rispettivamente la tensione di polarizzazione inversa e la tensione di built-in della struttura. Se il semiconduttore è drogato di tipo n, si ha che $N_D > N_A$, $V_{bi} > 0$ e $V < 0$, mentre se il substrato è drogato di tipo p, si ha che $N_A > N_D$, $V_{bi} < 0$ e $V > 0$. La tensione di built-in della struttura è legata alla barriera dalla seguente relazione:

$$\phi_B = V_{bi} + V_0 \quad (1.11)$$

In quest'ultima relazione, la tensione V_0 è definita come

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (1.12)$$

per un substrato n, e come

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{N_V}\right) \quad (1.13)$$

per un substrato p

Dove N_C rappresenta la densità effettiva di stati nella banda di conduzione e N_V rappresenta la densità effettiva di stati nella banda di valenza.

Considerando la curva $\left(\frac{1}{C^2}, V\right)$, se si considera trascurabile il termine $\frac{kT}{q}$, si ha che

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q \epsilon_s N_D} (V_{bi} - V) \quad (1.14)$$

Quindi la pendenza della curva (1.13) è $\frac{2}{q \epsilon_s N_D}$, mentre la sua intercetta con l'asse delle tensioni è V_{bi} . Quindi l'altezza di barriera si può calcolare secondo la (1.11) tenendo conto della (1.12) oppure della (1.13).

Da questa tipologia di misure è possibile ricavare anche la densità di drogaggio del substrato N_D , infatti abbiamo osservato che la pendenza della curva $\left(\frac{1}{C^2}, V\right)$ è proprio relazionata a tale parametro.

In conclusione, se si dispone di misure C-V di una struttura per la quale è possibile utilizzare il modello Schottky, i parametri che posso estrarre da tali misure sono l'altezza della barriera ϕ_B e il drogaggio di substrato.

2 Definizione di un modello circuitale-analitico per l'analisi delle giunzioni Schottky

La giunzione Schottky può essere utilizzata come alternativa, rispetto alla giunzione p-n, per la realizzazione dei dispositivi fotovoltaici. Le prestazioni dei dispositivi che ne risultano dipendono in maniera considerevole dalla "qualità" dell'interfaccia M-S (metallo-semiconduttore), per tale motivo le tecniche di caratterizzazione C-V sono, in genere, particolarmente interessanti.

Il comportamento della capacità di una giunzione M-S è sostanzialmente differente da quello di una giunzione p-n. Infatti, nella corrente circolante in una giunzione M-S non è presente l'aliquota legata ai portatori minoritari e questo comporta che non si osservano quei fenomeni legati all'accumulo dei portatori minoritari che danno luogo alla capacità di diffusione, tipica delle giunzioni p-n. Una conseguenza di questo fatto, per esempio, è che per le giunzioni M-S, non dovrebbe osservarsi alcuna dipendenza dalla frequenza delle capacità misurate, in quanto queste ultime dovrebbero seguire la semplice legge legata all'ampiezza della regione di svuotamento in funzione della tensione applicata [1].

$$C = \frac{\epsilon}{\sqrt{\frac{2\epsilon}{qN}(V_{bi} - V)}} \quad [F / cm^2] \quad (2.1)$$

Dalla quale discende un andamento atteso del tipo mostrato in Fig.1

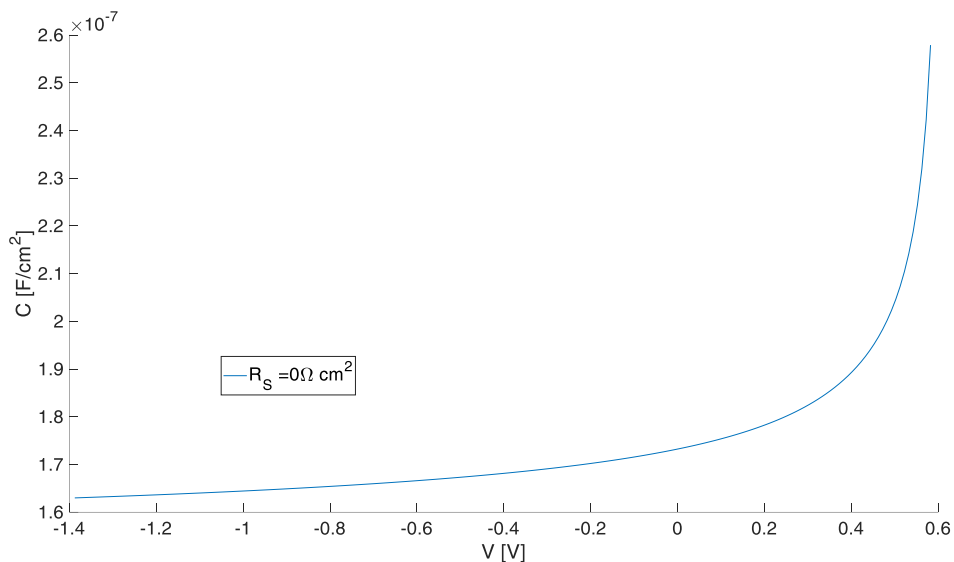


Figura 4: andamento tipico della capacità in funzione della tensione relativamente ad una giunzione di tipo Schottky

Nella pratica, ed in particolare nei dispositivi oggetto di questo studio, è molto frequente osservare comportamenti sperimentali del tipo di quello indicato in Fig. 5, la quale si riferisce alle strutture ottenute presso l'ENEA depositando AZO o ITO su di un substrato di tipo p secondo come descritto al paragrafo successivo.

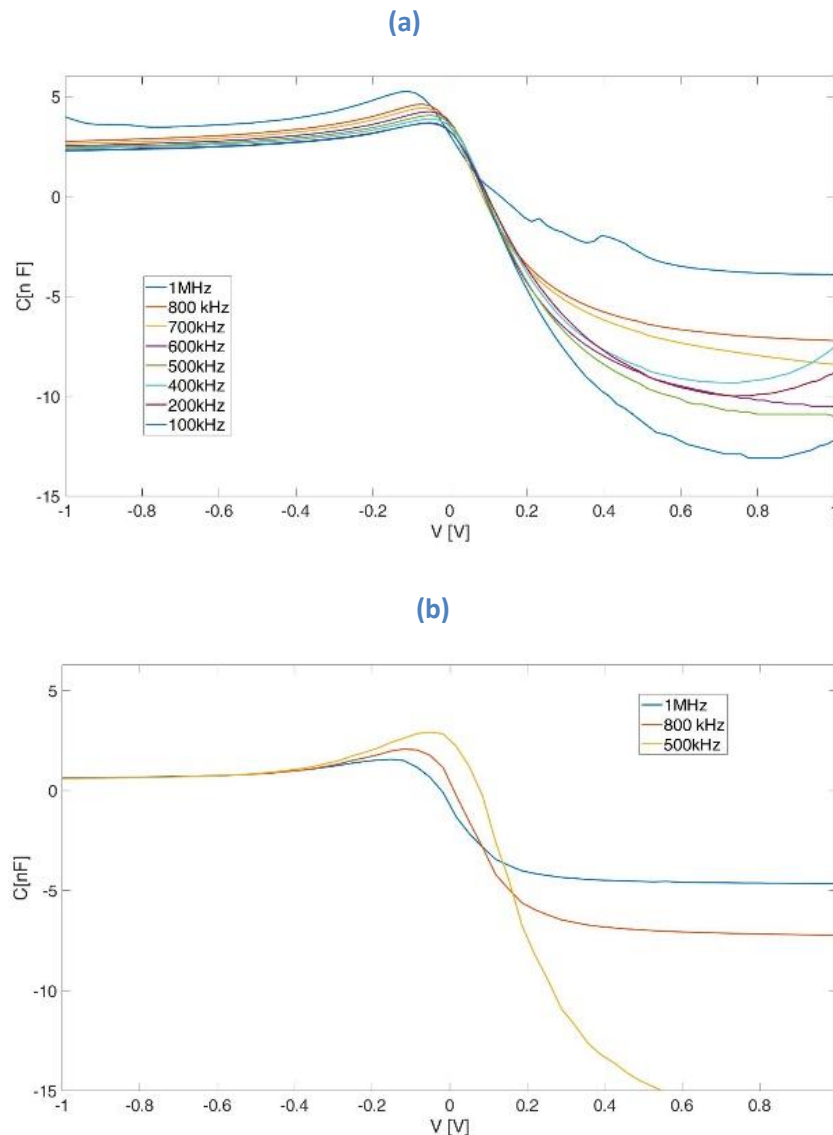


Figura 5: curve C(V) dell'AZO (a) e dell'ITO (b) su substrato di silicio di tipo p al variare della frequenza

La figura evidenzia due distinti comportamenti anomali rispetto alla relazione 2.1. Da un lato, è infatti marcata la dipendenza dalla frequenza del segnale applicato, dall'altro, si osserva un'inversione dell'andamento monotono, con la presenza di un massimo e, in alcuni casi, di valori di capacità negativi. Su questi ultimi si tornerà alla fine di questa sezione.

Va osservato che il comportamento mostrato in Fig.5 non è peculiare dei dispositivi prodotti nei laboratori ENEA, nel senso che non può essere attribuito ai particolari processi utilizzati. Infatti, al fine di verificare proprio questa eventualità, sono state effettuate misure dello stesso tipo su diodi Schottky commerciali ed i risultati sono mostrati in Fig. 6.

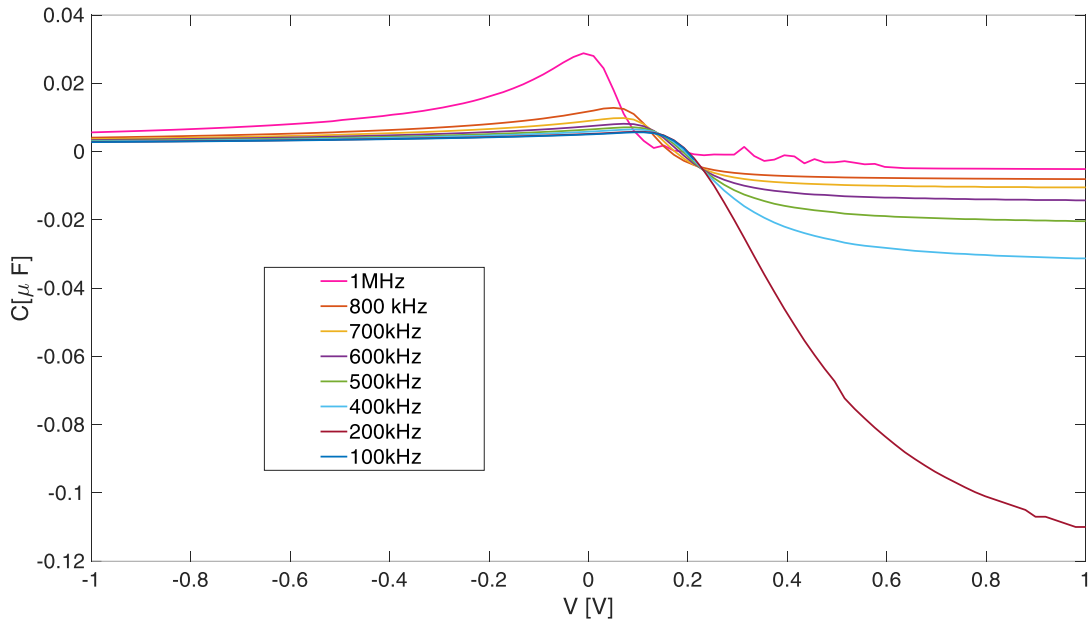


Figura 6: curve C(V) di un diodo Schottky commerciale al variare della frequenza

Come si può notare gli andamenti sono del tutto analoghi, rendendo evidente l'inadeguatezza del modello del primo ordine e la conseguente necessità di arricchirlo rispetto al semplice effetto capacitivo legato alla regione di svuotamento.

Per avvicinarsi a situazioni più realistiche, il modello analitico descritto di seguito considera la presenza di un interlayer tra il metallo ed il semiconduttore, con la conseguente possibilità di avere cariche intrappolate all'interno dell'interlayer e sull'interfaccia con il semiconduttore, oltre alla presenza di una resistenza serie legata soprattutto alla qualità dei contatti.

Sulla base di queste ipotesi l'andamento delle bande di energia lungo la struttura assume la forma mostrata in Fig.7.

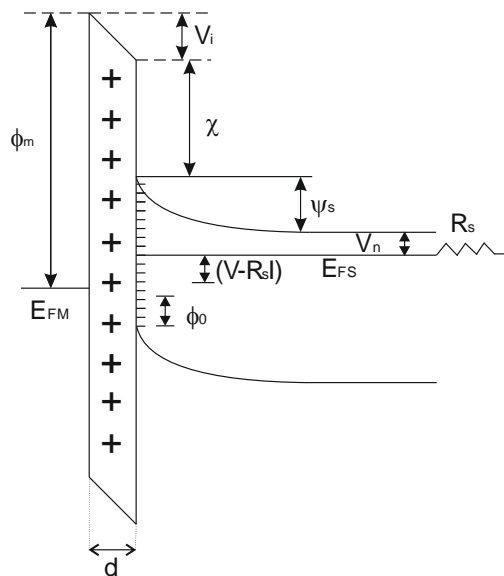


Figura 7: bande energetiche di un metallo e di un semiconduttore posti a contatto in presenza di un interlayer tra metallo e semiconduttore

In accordo con questa figura è possibile esprimere l'andamento del potenziale lungo il dispositivo come [2]

$$V = R_s I + \phi_m - \chi - \psi_s - v_n - V_i \quad (2.2)$$

Dove V è la tensione applicata dall'esterno e il termine V_i , che rappresenta la caduta di tensione ai capi dell'ossido, può essere messo in relazione con le cariche elettriche presenti a ridosso dell'interfaccia

$$V_i = \frac{d}{\epsilon_i} (Q_{sc} + Q_{it} + Q_f) \quad (2.3)$$

In questa espressione i termini tra parentesi rappresentano, rispettivamente, la carica spaziale associata alla regione di svuotamento, la carica intrappolata all'interfaccia tra l'interlayer ed il silicio e la carica fissa eventualmente presente nell'interlayer; mentre d è lo spessore dell'interlayer e ϵ_i la sua costante dielettrica. A queste relazione va aggiunta l'equazione della corrente in funzione del potenziale superficiale [3].

$$J = A^* T^2 e^{\frac{\psi_s + v_n}{V_T}} \quad (2.4)$$

A partire dalle equazioni statiche precedenti, la capacità associata alla struttura può essere valutata a partire dalle variazioni per piccolo segnale delle correnti circolanti.

$$\delta J = \frac{J}{V_T} \delta \psi_s$$

$$\delta J_{it} = (G_{it} + j\omega C_{it}) \delta \psi_s \quad (2.5)$$

$$\delta J_{sc} = j\omega C_{sc} \delta \psi_s$$

dove la prima relazione discende direttamente dalla 1.5, la seconda rappresenta la variazione di corrente associata alle cariche intrappolate all'interfaccia e la terza la variazione di corrente associata alla carica spaziale nella regione di svuotamento. Nelle 2.5 il termine C_{sc} è semplicemente dato da $\sqrt{q\epsilon N / 2\psi_s}$ mentre le espressioni di G_{it} e C_{it} si trovano in letteratura associate al tempo di vita medio τ , alla frequenza ω del segnale ed alla densità di carica all'interfaccia D_{it} secondo le relazioni

$$G_{it} = \frac{q^2 D_{it}}{2} \ln(1 + \omega^2 \tau^2) \quad (2.6)$$

$$C_{it} = \frac{q^2 D_{it}}{\omega \tau} \tan^{-1}(\omega \tau)$$

Da queste relazioni si può scrivere l'ammettenza totale della struttura come

$$Y = \frac{\delta J_{tot}}{\delta V} = \frac{\delta J + \delta J_{it} + \delta J_{sc}}{\delta V} \quad (2.7)$$

Per chiudere il problema è necessario esprimere la variazione di potenziale δV in funzione del potenziale Ψ_s , sfruttando la relazione 2.2 si ottiene [2]

$$\delta V = \delta \psi_s + \delta V_i + \delta I R_s \quad (2.8)$$

Sostituendo al termine δI la somma delle 2.5 si ottiene

$$\delta V = \delta \psi_s + \delta V_i + A \left[\frac{J}{V_t} + G_{it} + j\omega(C_c + C_{it}) \right] R_s \delta \psi_s \quad (2.9)$$

L'area, incognita in questa espressione, può essere eliminata riferendo i calcoli all'unità di area, in conseguenza di ciò, nel seguito, anche R_s va intesa come resistenza specifica.

Nella 2.9 l'unico termine non ancora esplicitato in funzione di Ψ_s è δV_i che può essere valutato sfruttando la 2.3

$$\delta V_i = \left[G_{it} + j\omega(C_{sc} + C_{it}) \right] \frac{\delta \psi_s}{j\omega C_i} \quad (2.10)$$

dove C_i è la capacità specifica dell'interlayer.

In definitiva l'ammettenza Y si scrive

$$Y = \frac{\delta J_{tot}}{\delta V} = \frac{j\omega C_i \left[\frac{J}{V_t} + G_{it} + j\omega(C_{sc} + C_{it}) \right]}{1 + \frac{\left[G_{it} + j\omega(C_{sc} + C_{it}) \right]}{j\omega C_i} + \left[\frac{J}{V_t} + G_{it} + j\omega(C_c + C_{it}) \right] R_s} \quad (2.11)$$

Questa espressione può essere messa nella forma $G+j\omega C$ (prima equazione della sezione 1) con

$$G = C_i \frac{\left[\left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \left(C_{sc} + C_i + C_{it} + C_i R_s \left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \right) - \left(G_{it} - \omega^2 C_i (C_{sc} + C_{it}) R_s \right) (C_{sc} + C_{it}) \right]}{\frac{\left(G_{it} - \omega^2 C_i (C_{sc} + C_{it}) R_s \right)^2}{\omega^2} + \left(C_{sc} + C_i + C_{it} + C_i R_s \left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \right)^2} \quad (2.12)$$

e

$$C = C_i \frac{\left[\left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \frac{G_{it} - \omega^2 C_i (C_{sc} + C_{it}) R_s}{\omega^2} + (C_{sc} + C_{it}) \left(C_{sc} + C_i + C_{it} + C_i R_s \left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \right) \right]}{\frac{\left(G_{it} - \omega^2 C_i (C_{sc} + C_{it}) R_s \right)^2}{\omega^2} + \left(C_{sc} + C_i + C_{it} + C_i R_s \left(\frac{J}{V_t} + G_{it} \right) \right)^2} \quad (2.13)$$

Per quanto possa apparire complesso il precedente modello consente di legare le capacità misurate dal Solartron 1260 ai parametri fisici delle strutture in esame.

Ad esempio la figura 8 riporta l'andamento della 2.13 in funzione della tensione al variare della resistenza specifica R_s .

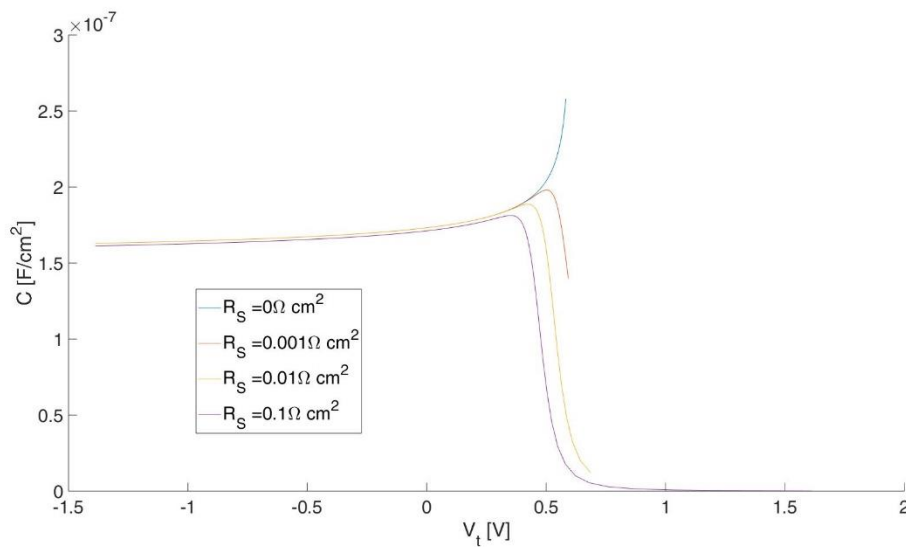


Figura 8: Curve C(V) al variare della resistenza serie descritte dalla relazione (2.13)

Come si può notare la 2.13 consente di dare conto della possibile presenza di un tratto discendente nella curva della capacità.

Ancora a titolo di esempio la figura 9 mostra la dipendenza della 2.13 dalla frequenza.

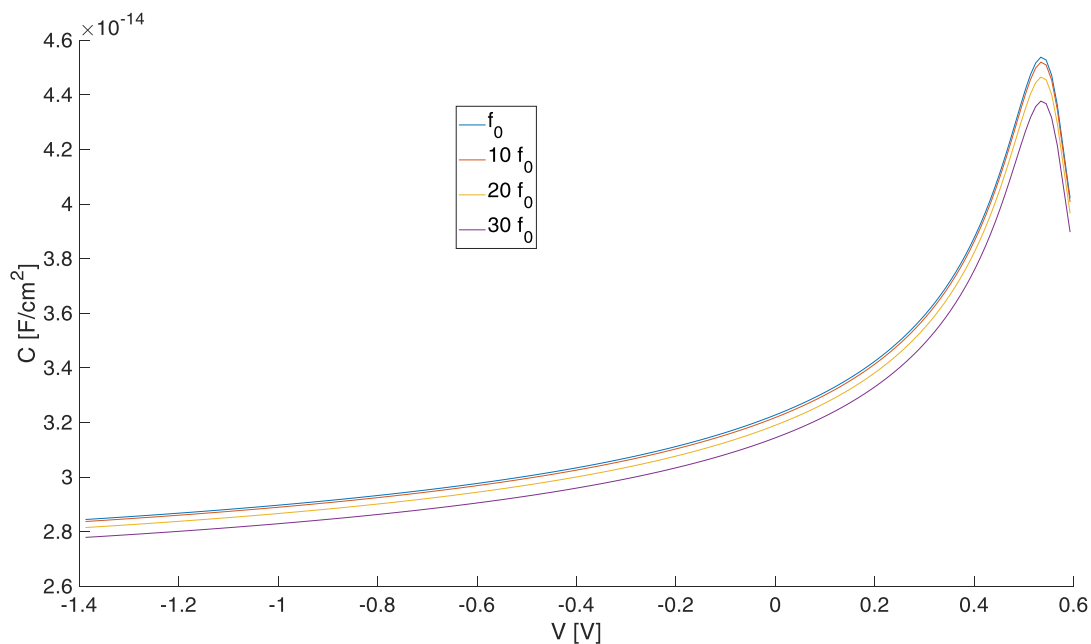


Figura 9: Curve C(V) rappresentate dalla relazione (2.13) al variare della frequenza ω

Va osservato che il modello descritto non può spiegare la presenza di valori negativi per la capacità misurata (Fig.5 e Fig.6). Tali valori potrebbero essere facilmente spiegati considerando che rispetto al circuito equivalente riportato in Fig.1 potrebbe, nelle misure reali, essere presente una induttanza in serie [4] (per esempio dovuta alle interconnessioni); poichè il Solartron interpreta le misure di impedenza sempre con riferimento al circuito di Fig.1 l'effetto dell'induttanza, che introduce uno sfasamento della corrente in senso opposto rispetto ad una capacità, viene interpretato come capacità negativa. A questo proposito va però segnalato che alcuni autori [5] ritengono che la misura di una capacità negativa non vada interpretata come un artefatto della misura ma come dovuta alla presenza di fenomeni non locali di intrappolamento delle cariche che introducono un ritardo tra le variazioni di tensione e le corrispondenti variazioni di corrente, così

che l'effetto macroscopico è effettivamente interpretabile in termini di capacità negativa. Si ritiene che un arricchimento futuro del modello precedente in tal senso potrebbe essere di grande interesse per migliorare la comprensione dei fenomeni coinvolti nel funzionamento delle interfacce MS.

Calcolo della densità dei difetti all'interfaccia M-S

Una delle applicazioni più interessanti del modello analitico descritto in precedenza riguarda la possibilità di determinare la distribuzione energetica della densità di difetti presenti all'interfaccia tra metallo e semiconduttore, nel seguito indicata come D_{it} .

Tale possibilità si basa sull'osservazione che la dinamica di attivazione di tali difetti dipende dalla frequenza dei segnali applicati. Infatti l'inerzia dei processi di cattura e rilascio dei portatori liberi da parte dei difetti fa sì che essi siano in grado o meno di seguire le oscillazioni dei segnali soltanto se il periodo del segnale $T=1/f$ è sufficientemente alto rispetto al tempo di vita medio equivalente delle cariche elettriche [6,7]. La conseguenza di ciò è che la popolazione di carica presente all'interfaccia varia al variare della frequenza e con essa la capacità associata all'interfaccia; in particolare, ci si aspetta che la capacità misurata alle "basse" frequenze mostri una dipendenza esplicita dalla D_{it} , mentre quella misurata alle "alte" frequenze dovrebbe risultarne indipendente e dal confronto tra le due si può sperare di ricavare informazioni sulla D_{it} stessa.

Partendo dalla relazione 2.8 riportata nel paragrafo precedente, ed esprimendo la caduta di potenziale ai capi dell'ossido in funzione delle cariche presenti sulle interfacce si può scrivere [2]

$$\delta V + \delta \psi_s - \delta IR_s = -\frac{d}{\epsilon_i} [\delta Q_{sc} + \delta Q_{it}] \quad (2.14)$$

dove Q_{sc} e Q_{it} sono, rispettivamente, la carica elettrica associata alla regione di carica spaziale e la carica elettrica associata ai difetti all'interfaccia. Le variazioni di tali cariche rispetto alle variazioni $\delta \psi$ del potenziale si possono scrivere come [8]

$$\delta Q_{sc} = \frac{\partial Q_{sc}}{\partial \psi_s} \delta \psi_s \quad e \quad \delta Q_{it} = \frac{\partial Q_{it}}{\partial \psi_s} \delta \psi_s \quad (2.15)$$

per cui, ricordando l'equazione della corrente, si ottiene

$$\frac{\delta \psi_s}{\delta V} = -\frac{1}{1 + \frac{IR_s}{V_t} + \frac{d}{\epsilon_i} \left(\frac{\partial Q_{sc}}{\partial \psi_s} + \frac{\partial Q_{it}}{\partial \psi_s} \right)} \quad (2.16)$$

Alle basse frequenze, quelle per le quali gli stati di interfaccia rispondono alle variazioni dei segnali, la capacità equivalente della struttura può essere scritta come

$$C_{LF} = \frac{\delta Q_{sc}}{\delta V} + \frac{\delta Q_{it}}{\delta V} = \frac{\partial Q_{sc}}{\partial \psi_s} \frac{\delta \psi_s}{\delta V} + \frac{\partial Q_{it}}{\partial \psi_s} \frac{\delta \psi_s}{\delta V} \quad (2.17)$$

e quindi

$$C_{LF} = \frac{\sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2\psi_s}} + qD_{it}}{1 + \frac{IR_s}{V_t} + \frac{1}{C_i} \left(\sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2\psi_s}} + qD_{it} \right)} \quad (2.18)$$

dove si è tenuto conto della relazione che lega la carica spaziale al potenziale ed il risultato noto che la capacità C_{it} alle basse frequenze si riduce a qD_{it} .

Alle alte frequenze il contributo legato alla carica all'interfaccia scompare, per cui la capacità diventa

$$C_{HF} = \frac{\sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2\psi_s}}}{1 + \frac{IR_s}{V_t} + \frac{1}{C_i} \sqrt{\frac{q\epsilon_s N_D}{2\psi_s}}} \quad (2.19)$$

dal confronto tra queste due si ricava

$$D_{it} = \frac{C_i (C_{HF} - C_{LF})}{C_{HF} (C_{LF} - C_i)} \sqrt{\frac{\epsilon_s N_D}{2q\psi_s}} \quad (2.20)$$

Così, da una misura delle capacità ad alta e bassa frequenza è possibile ricavare la densità di difetti all'interfaccia, la quale, data la dipendenza dal potenziale superficiale, può essere tradotta in una distribuzione energetica della densità dei difetti.

3 Risultati sperimentali

Determinazione delle barriere e delle funzioni lavoro dei TCO utilizzati per le eterogiunzioni

Gli strumenti di analisi precedentemente descritti sono stati applicati alla caratterizzazione di campioni realizzati presso l'ENEA e ottenuti mediante i processi di deposizione attualmente utilizzati per la fabbricazione delle celle solari ad eterogiunzione. In particolare, per poter effettuare la caratterizzazione di due tra i più utilizzati TCO come l'ossido di zinco (ZnO) drogato con alluminio (Al) o AZO, e l'ossido di indio e stagno (ITO), sono stati depositati tali materiali su wafer di silicio cristallino in modo da formare una struttura di tipo Schottky tra TCO e semiconduttore.

La deposizione di AZO è avvenuta sia su wafer di silicio di tipo p che su wafer di tipo n mediante deposizione per RF-Sputtering con sistema MRC643 a 13.56 MHz e target di ZnO:Al con Al al 2% del peso. Lo spessore del materiale depositato è pari a 80nm.

Per quanto riguarda l'ITO sono stati depositati 75 nm di materiale, sempre sia su wafer p che su wafer n.

La deposizione è avvenuta anche in questo caso mediante RF-sputtering con sistema MRC643 a 13.56 MHz e target di In₂O₃:SnO₂ (90:10 wt/wt).

Prima di depositare i TCO i wafer di silicio sono stati trattati con un lavaggio in HF per pulire la superficie e migliorare la qualità dell'interfaccia silicio/TCO. Per realizzare il contatto elettrico sul lato posteriore del silicio sono stati depositati 500 nm di Alluminio. Anche sul TCO è stato depositato Al utilizzando maschere metalliche in modo da ottenere il contatto sul TCO con area circolare ben definita (0.5cm²).

Sia per l'ITO che per l'AZO i dati C-V (riportati in termini di 1/C²(V)) e i dati I-V misurati su wafer n risultano meno rumorosi e più affidabili rispetto a quelli misurati su substrato p per cui verranno utilizzati i primi per quanto riguarda l'estrazione della barriera tra TCO e silicio (e di conseguenza della Wf del TCO).

In Fig. 10 vengono mostrati dati 1/C²(V) (a) e I(V) (b) acquisiti per l'ITO mentre in Fig. 11 vengono mostrati i dati relativi all'AZO. In entrambi i grafici vengono riportati i valori della funzione lavoro (Work Function, Wf) calcolati dai dati sperimentali utilizzando i modelli analitici relativi alla giunzione Schottky presentati nella sezione precedente.

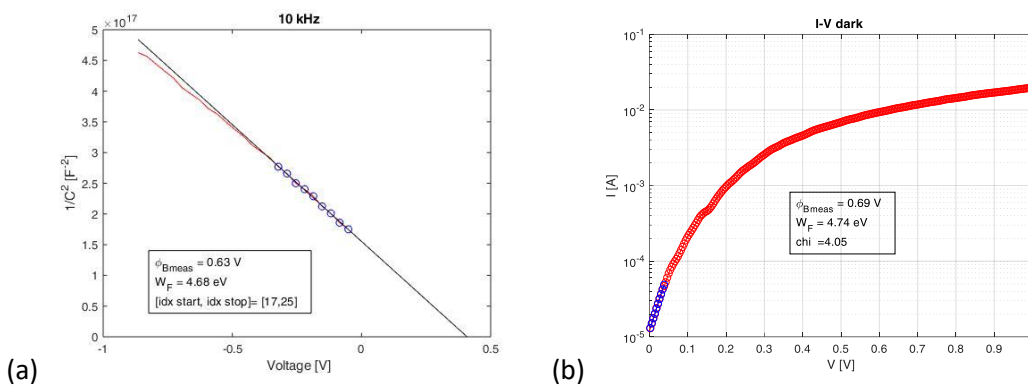


Figura 10: analisi della dipendenza dell'inverso del quadrato della capacità dalla tensione (a) e caratteristica I(V) (b) dell'ITO su substrato n. In ciascun grafico è riportata la W_f estratta dai dati sperimentali.

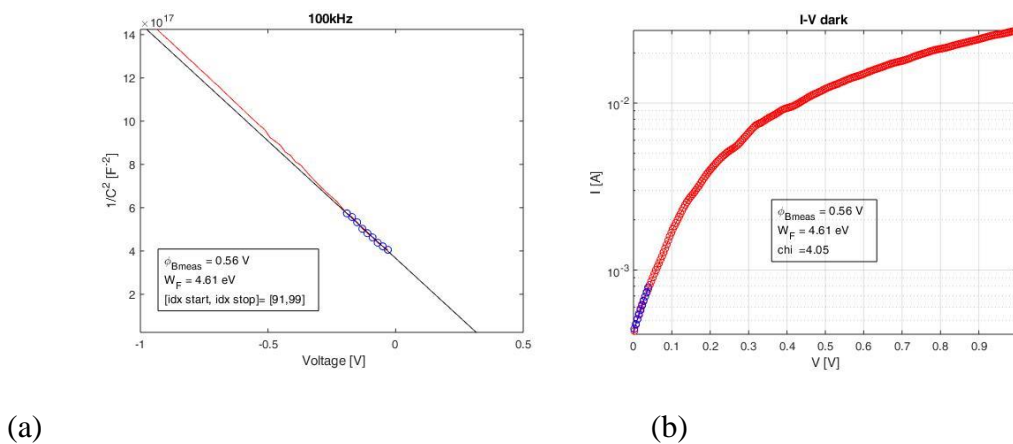


Figura 11: analisi della dipendenza dell'inverso del quadrato della capacità dalla tensione (a) e caratteristica I(V) (b) dell'AZO su substrato n. In ciascun grafico è riportata la W_f estratta dai dati sperimentali.

I valori delle barriere Schottky estratte dalla CV sono compatibili con quelli estratti dalle IV.

TCO	CV		IV	
	Φ_B	W_f	Φ_B	W_f
ITO	0.63	4.68	0.69	4.74
AZO	0.58	4.61	0.56	4.61

Tabella 1 : valori dei parametri, relativi all'AZO e all'ITO, estratti dalle CV e dalle IV sperimentali

Determinazione della densità dei difetti all'interfaccia M-S

La procedura per il calcolo della distribuzione dei difetti all'interfaccia è stata applicata all'analisi delle strutture Schottky realizzate su substrato di silicio di tipo n. I valori di frequenza considerati "bassa" ed "alta" sono stati 10kHz ed 1MHz: tale scelta corrisponde alla differenza più alta tra i valori sperimentali disponibili e, come desumibile dagli andamenti riportati nelle figure seguenti, garantisce un'ottima discriminazione dei valori di capacità.

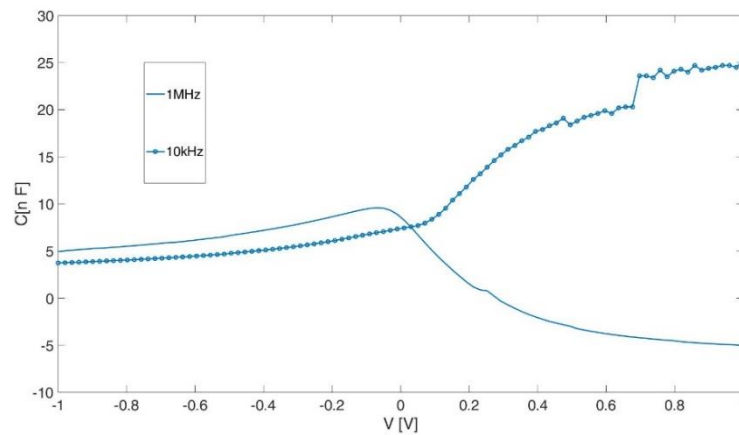


Figura 12: Misure C-V effettuate sui campioni AZO alle frequenza 10kHz e 1 MHz

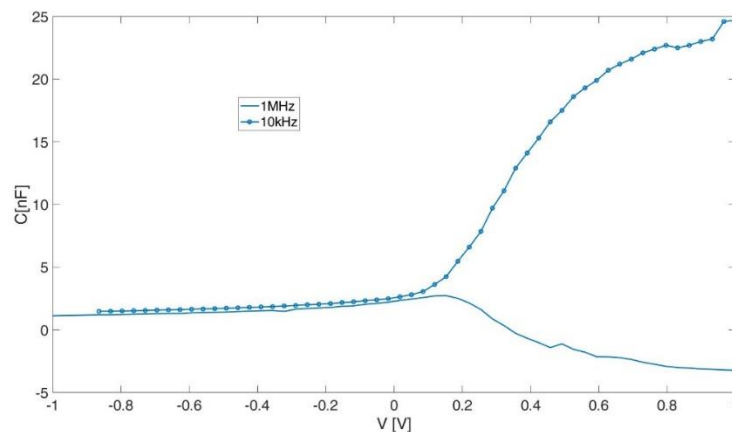


Figura 13: Misure C-V effettuate sui campioni ITO alle frequenza 10kHz e 1 MHz

I valori di tensione per i quali prelevare i valori di capacità, che determinano l'escursione del potenziale per il quale la distribuzione viene calcolata, sono stati scelti in un intervallo per il quale possa essere considerato trascurabile l'effetto della resistenza serie. Tali valori sono mostrati in Fig.14.

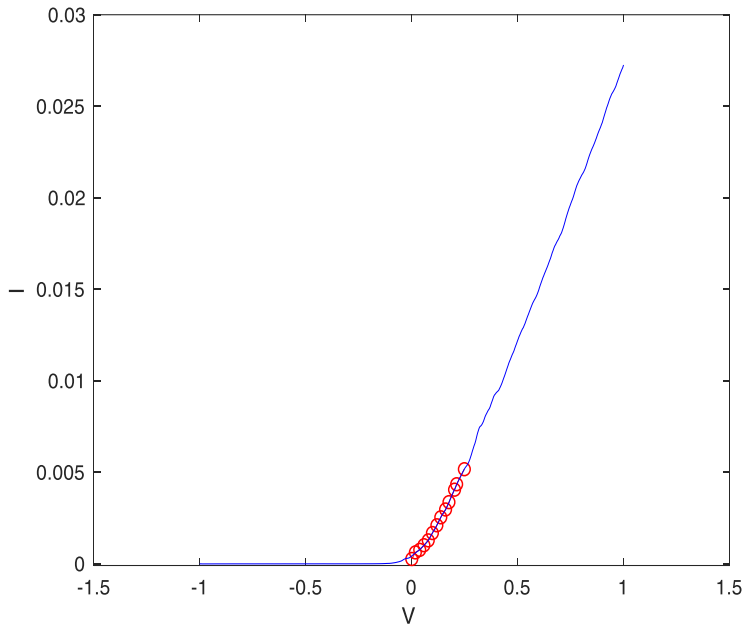


Figura 14: Caratteristica I-V del campione di AZO con evidenziati i punti scelti per il calcolo del potenziale superficiale

I risultati dell'elaborazione per il campione di AZO hanno prodotto la distribuzione mostrata in Fig.15.

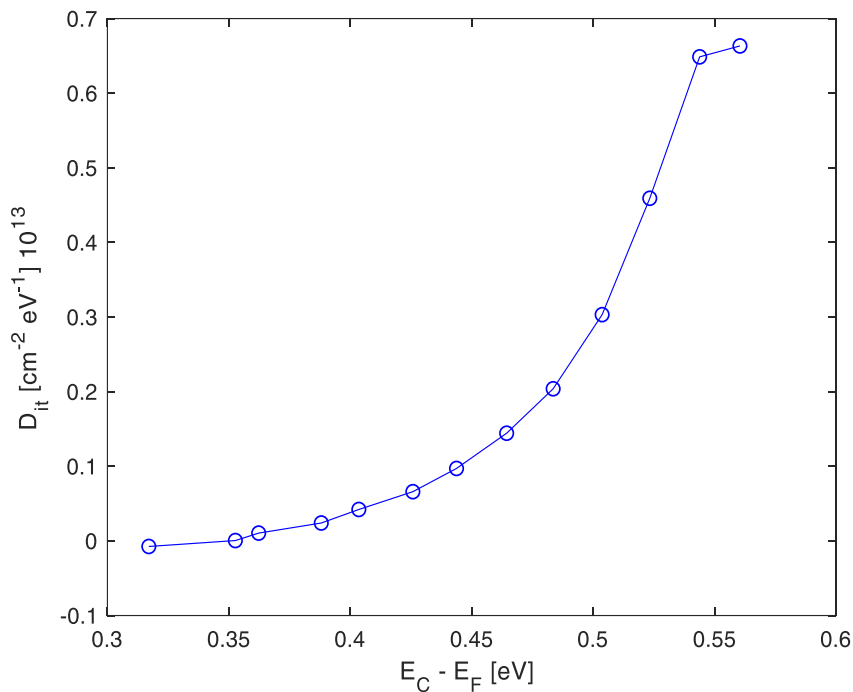


Figura 15: Distribuzione energetica dei difetti all'interfaccia per il campione AZO

Come si può notare si tratta di una distribuzione, che nella semibanda inferiore del bandgap, assume un andamento di tipo gaussiano. Data la simmetria delle equazioni utilizzate tale andamento può essere prolungato nella semibanda superiore, ottenendo così una distribuzione gaussiana completa centrata nel *midgap*.

La Fig.16 riporta la caratteristica I-V del campione ITO con evidenziati i valori di tensione scelti per la valutazione delle capacità.

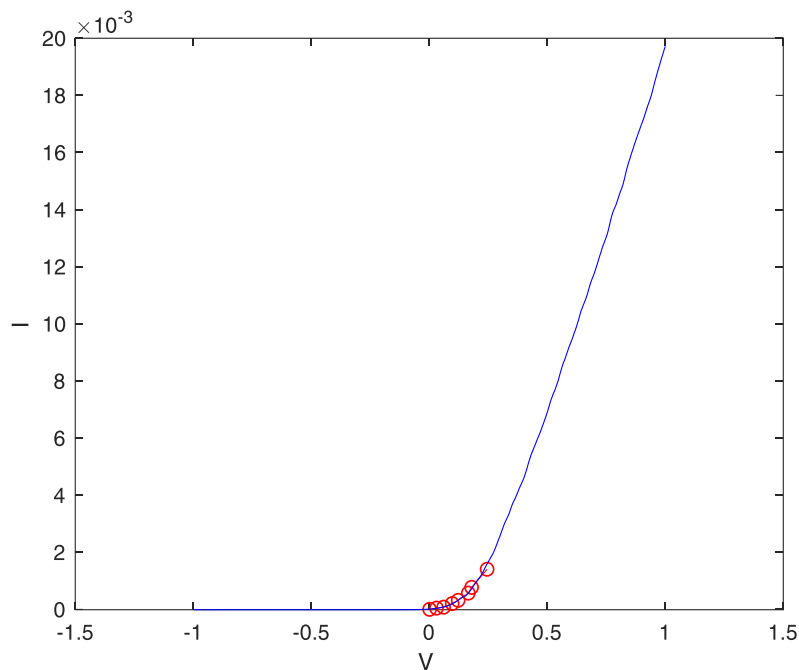


Figura 16: Caratteristica I-V del campione di ITO con evidenziati i punti scelti per il calcolo del potenziale superficiale

La distribuzione dei difetti è invece riportata nella figura seguente

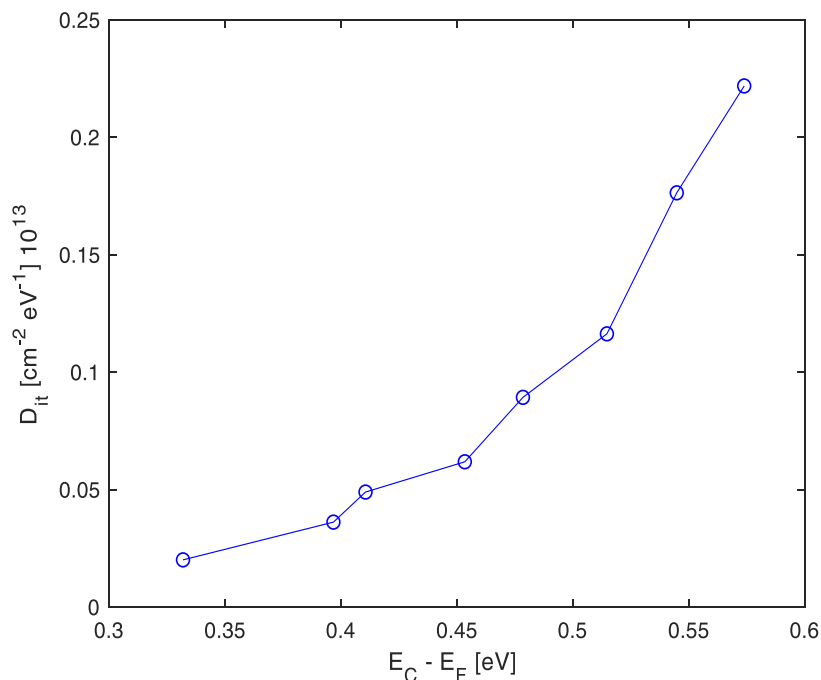


Fig.17: Distribuzione energetica dei difetti all'interfaccia per il campione ITO

Il confronto tra le due misure mostra un dimezzamento della densità dei difetti all'interfaccia nei campioni ITO rispetto ai campioni AZO: questo potrebbe essere un criterio nella scelta del TCO piu' idoneo nelle celle solari ad eterogiunzione.

Conclusioni

Lo studio illustrato nel presente lavoro ha dato la possibilità di determinare importanti parametri relativi agli strati trasparenti e conduttivi che si utilizzano nelle celle solari ad eterogiunzione. In particolare, i modelli analitici sviluppati e il sistema di elaborazione realizzato per l'analisi di misure impedenziometriche e di caratteristiche IV, hanno consentito di estrarre, a partire da dispositivi fabbricati "ad hoc", la barriera di potenziale tra il TCO in esame ed il silicio sul quale esso viene depositato. E' stata poi valutata la funzione lavoro del TCO e, a partire da misure CV effettuate a diverse frequenze, la densità degli stati di difetto all'interfaccia tra TCO e silicio.

References

- [1] Schroder, Dieter K. *Semiconductor material and device characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [2] Cowley, A. M., and S. M. Sze. "Surface states and barrier height of metal-semiconductor systems." *Journal of Applied Physics* 36.10 (1965): 3212-3220.
- [3] Card, H. C., and E. H. Rhoderick. "Studies of tunnel MOS diodes I. Interface effects in silicon Schottky diodes." *Journal of Physics D: Applied Physics* 4.10 (1971): 1589.
- [4] Panigrahi, Jagannath, et al. "Impedance spectroscopy of crystalline silicon solar cell: Observation of negative capacitance." *Solar Energy* 136 (2016): 412-420.
- [5] Ershov, Maxim, et al. "Negative capacitance effect in semiconductor devices." *IEEE Transactions on Electron Devices* 45.10 (1998): 2196-2206.
- [6] Werner, J., K. Ploog, and H. J. Queisser. "Interface-state measurements at Schottky contacts: a new admittance technique." *Physical review letters* 57.8 (1986): 1080.
- [7] Werner, Jürgen H. "Electrical characterization of interface states at Schottky contacts and MIS tunnel diodes." *Metallization and Metal-Semiconductor Interfaces*. Springer, Boston, MA, 1989. 235-256.
- [8] Nicollian, E. H., and A. Goetzberger. "The si-sio, interface-electrical properties as determined by the metal-insulator-silicon conductance technique." *The Bell System Technical Journal* 46.6 (1967): 1055-1033.

APPENDICE

Curriculum scientifico del gruppo di lavoro: *Università di Napoli Federico II, Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione*

Il gruppo di ricerca sui dispositivi e sistemi fotovoltaici, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle tecnologie dell'Informazione e coordinato dal Prof. Santolo Daliento, possiede una consolidata e documentata esperienza sulla modellistica e caratterizzazione dei dispositivi, dei materiali e dei processi per applicazioni fotovoltaiche. Negli anni recenti le attività di ricerca sono state incentrate soprattutto sulla estrazione dei parametri parassiti delle celle solari (con particolare riferimento ai dispositivi a film sottile e multigiunzione), sulla caratterizzazione delle interfacce e sulla modellistica elettrotermica dei dispositivi, nonché sui sistemi di monitoraggio remoto per caratterizzazione outdoor. In tale contesto sono stati sviluppati modelli analitici e numerici che, unitamente a tecniche di caratterizzazione avanzate, hanno consentito di comprendere alcuni dei principali meccanismi di degrado delle prestazioni nei dispositivi fotovoltaici.

Le attività del gruppo sono supportate dalle apparecchiature disponibili in vari laboratori di ricerca, tra cui il laboratorio di optoelettronica (laser, spettrofotometro, termografia lock-in), il laboratorio di caratterizzazione elettrica (probing station, impedance analyzer, criostato ad elio) ed il laboratorio di elettronica di potenza (ambiente di sviluppo hardware D-space). E' inoltre disponibile un campo fotovoltaico di test e diverse facilities tecnologiche, quali forni per trattamenti termici fino a 1000°C (ATV PEO), camera bianca per fotolitografia, macchine per deposizione sputtering e da evaporazione. Il gruppo è inoltre in grado di sviluppare ed autocostruire hardware dedicati all'acquisizione di misure sia sui dispositivi che sui grandi sistemi fotovoltaici. Infine il gruppo dispone di tutti i più avanzati ambienti di sviluppo per la progettazione dei dispositivi elettronici (Sentaurus TCAD, Medici, ATLAS).